

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001489

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-262361
Filing date: 09 September 2004 (09.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 9 月 9 日
Date of Application:

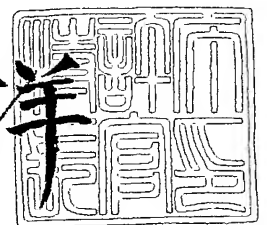
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 6 2 3 6 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 6 2 3 6 1]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 J20691A1
【提出日】 平成16年 9月 9日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社豊
橋事業所内
 【氏名】 中村 淳一
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市鶴見区大黒町 1 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社
横浜技術研究所内
 【氏名】 野村 美菜
【特許出願人】
 【識別番号】 000006035
 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100064908
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 志賀 正武
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108578
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 詔男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089037
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡邊 隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101465
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青山 正和
【選任した代理人】
 【識別番号】 100094400
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 鈴木 三義
【選任した代理人】
 【識別番号】 100107836
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西 和哉
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108453
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村山 靖彦
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008707
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9706795

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

共重合体 1 0 0 質量部と、平均粒子径が 6 0 n m 以下のコロイダルシリカ 0 . 5 ~ 2 0 質量部（固形分として）と、オクタノール／水分配係数が 2 . 1 未満の有機溶剤 0 . 5 ~ 2 0 質量部とを含有することを特徴とする水性被覆材。

【請求項 2】

共重合体 1 0 0 質量部と、平均粒子径が 6 0 n m 以下のコロイダルシリカ 0 . 5 ~ 2 0 質量部（固形分として）とを混合し、これにより得られる混合物に、オクタノール／水分配係数が 2 . 1 未満の有機溶剤 0 . 5 ~ 2 0 質量部添加することを特徴とする水性被覆材の製造方法。

【請求項 3】

共重合体 1 0 0 質量部に、平均粒子径が 6 0 n m 以下のコロイダルシリカ 0 . 5 ~ 2 0 質量部（固形分として）とオクタノール／水分配係数が 2 . 1 未満の有機溶剤 0 . 5 ~ 2 0 質量部とをあらかじめ混合した混合物を添加することを特徴とする水性被覆材の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性被覆材及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性被覆材及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、塗料分野においては、環境保全、安全衛生の面から有機溶剤系塗料から水性塗料への移行が急速に進みつつある。しかし、水性塗料は耐候性、耐水性、ことに耐汚染性の塗膜性能が溶剤系に比べて低位であり、解決すべき課題が多いのが現状である。

これらの課題の解決を目的とした水性塗料の開発及び塗膜の積層方法の開発は種々行われている。例えば、水性塗料用の樹脂としては、乳化重合によるアクリル樹脂のエマルションが、得られる塗膜の耐候性等が比較的良好であるという特長を有するので、注目されている。また、水性エマルションを用いて、下塗り、中塗り、上塗りにそれぞれ性能を付与して積層塗装し、積層材全体として耐汚染性などの塗膜性能を付与する工夫などがなされている。

耐汚染性向上の技術手法としては、(i)塗膜の硬度を高くする(樹脂のガラス転移温度 T_g を高くする)方法、(ii)塗膜表面を親水化し、雨水で汚染物質を洗い流す自浄作用を付与する方法、(iii)帯電性を制御して、静電氣的な汚れを付着し難くする方法などが挙げられる。

【0003】

しかし、(i)のようにガラス転移温度を高くして塗膜の硬度を高くすると造膜性が低下し、冬場にヒビなどが発生する(凍害性)問題があり、また、耐汚染性の大幅な改善は困難である。(ii)のように塗膜表面を親水化する手法において、モノマー組成的な親水化は耐候性が低下する問題があり、また界面活性剤等の添加は耐水性が低下し、耐汚染性の効果の持続にも問題がある。(iii)のように帯電性を制御する手法において、帯電防止剤の添加は耐候性、耐水性に悪影響を及ぼし、効果の持続性にも問題がある。

【0004】

上記問題を解決し、水性塗料の性能を向上させる手段として、無機物を含有させる手法が知られている。例えば、特許文献1には、ビニルシランとアクリル系モノマーとを共重合した水性エマルションにコロイダルシリカを含有させた被覆組成物が提案されており、この組成物においては塗膜の耐熱性、耐水性、密着性に優れるという特徴を有する。

しかし、この被覆組成物は、該水性エマルションの固形分100質量部に対して、固形分含量500～20000質量部という多量のコロイダルシリカを必要としている。コロイダルシリカを多量に用いると、塗膜の透明性、被覆組成物の貯蔵安定性、塗装作業性が劣るという問題点がある。

これに対して、特許文献2には、アクリルグラフトシリコーンエマルションとコロイダルシリカを含有した水性被覆組成物が提案されており、共重合体100質量部に対してコロイダルシリカの含有量を1～300質量部として、貯蔵安定性を改善し、且つ耐汚染性に優れた被覆組成物が提案されている。

しかしながら、塗膜の耐候性については必ずしも十分ではなかった。

また、特許文献3や特許文献4などでは、セメント系材料の表面塗装において、下塗り、中塗り、上塗りの多層構成にして、それらの全てにシリケート又はシリカゾルを配合し、積層材全体の静電気滞留を防ぐことにより、静電気による汚れ付着を防止し、塗膜に耐汚染性を付与する手法が提案されている。

しかし、下塗り、中塗り、上塗りのどれか一層が樹脂のみの塗膜であると、静電気滞留が起きて、汚れが付着するという問題があった。

【特許文献1】特公平1-41180号公報

【特許文献2】特開平9-165554号公報

【特許文献3】特公昭53-34141号公報

【特許文献4】特開平5-96234号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は前記課題を解決する為になされたもので、多層構成にせずとも、優れた耐汚染性を発現し、しかも透明性、耐候性、耐凍害性に優れた水性被覆材及びその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

発明者らは鋭意検討した結果、特定の有機溶剤とコロイダルシリカと共重合体とを含む水性被覆材が、親水性と制電性とが著しく高く、耐汚染性に極めて優れ、しかも高い透明性、耐候性、耐凍害性を発揮することを見出した。

すなわち、本発明の水性被覆材は、共重合体100質量部と、平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカ0.5～20質量部（固形分として）と、オクタノール／水分配係数が2.1未満の有機溶剤0.5～20質量部とを含有することを特徴とする。

本願請求項2の水性被覆材の製造方法は、共重合体100質量部と、平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカ0.5～20質量部（固形分として）とを混合し、これにより得られる混合物に、オクタノール／水分配係数が2.1未満の有機溶剤0.5～20質量部添加することを特徴とする。

本願請求項3の水性被覆材の製造方法は、共重合体100質量部に、平均粒子径が60nm以下のコロイダルシリカ0.5～20質量部（固形分として）とオクタノール／水分配係数が2.1未満の有機溶剤0.5～20質量部とをあらかじめ混合した混合物を添加することを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本発明の水性被覆材及びその製造方法では、水性被覆材を成膜した際のコロイダルシリカの分散性が向上し、更には、より多くのコロイダルシリカが塗膜表層に露出し、親水性と制電性とが著しく高く、耐汚染性に極めて優れ、しかも高い透明性、耐候性、耐凍害性が発現する。このような水性被覆材は、様々な被覆用途に用いることが可能であり、工業上極めて有益である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

本発明の水性被覆材は、共重合体と、平均粒子径が1～60nmのコロイダルシリカと、オクタノール／水分配係数が2.1未満の有機溶剤とを含有するものである。

以下に詳説する。

〔共重合体〕

共重合体は、水性被覆材から形成される塗膜に成膜性、耐久性、耐候性、耐水性を付与するものであり、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル系樹脂などが挙げられるが、耐候性の観点からアクリル系樹脂が好ましい。

アクリル系樹脂はラジカル重合性単量体であるアクリル系単量体がラジカル重合したものである。アクリル系単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、n-アミル（メタ）アクリレート、i-アミル（メタ）アクリレート、n-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、n-オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の炭素数1～18のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレート類；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、p-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）ア

クリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-（3-）ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体類；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等のポリアルキレンオキシド基含有（メタ）アクリレート類；p-ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシシクロアルキル（メタ）アクリレート類；ラクトン変性ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体類；2-アミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-アミノプロピル（メタ）アクリレート、2-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート類；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能性（メタ）アクリレート類；ジアクリル酸亜鉛、ジメタクリル酸亜鉛等の金属含有ラジカル重合性単量体；2-（2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールや、1-（メタ）アクリロイル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-アミノ-4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の耐紫外線基含有（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルクロライド塩、アリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等の他の（メタ）アクリル系単量体；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ピバリンアルデヒド、ジアセトン（メタ）アクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルデヒド基又はケト基に基づくカルボニル基含有単量体；（メタ）アクリル酸や、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸やそのハーフエステル等、2-（メタ）アクリロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有単量体が挙げられる。

【0009】

また、アクリル系樹脂には、必要に応じて、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル系単量体；1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等の共役ジエン系単量体；酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピオン酸ビニル等のラジカル重合性単量体；及び後述するグラフト交叉点を有するシリコーンポリマー（ポリオルガノシロキサン）、さらに、グリシジル（メタ）アク

リレート等のオキシラン基含有ラジカル重合性単量体やN-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミドのアルキロール又はアルコキシアルキル化合物等の自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体などが共重合されていてもよい。

【0010】

また、アクリル系樹脂においては、水性被覆材から形成される塗膜の耐汚染性、耐候性及び耐水性の観点から、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体が共重合されていることが好ましい。さらに、アクリル系樹脂中において、0.5~20質量部含有することが好ましく、1~15質量部含有することがより好ましい。加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体の含有量が0.5質量部以上であることにより、塗膜の耐汚染性、耐候性及び耐水性がより向上する。他方、20質量部以下であることにより、塗膜の耐凍害性を低下させることなく耐汚染性、耐候性及び耐水性をさらに向上できる。

さらに、この加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体が共重合されていることによって、アクリル系樹脂とコロイダルシリカとの結着性やコロイダルシリカの塗膜表面への露出量を向上させ、耐汚染性、耐候性をより高くできる。

【0011】

この加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； γ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性、耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類が特に好ましい。

【0012】

アクリル系樹脂は、グラフト交叉点を有するシリコンポリマーが特定の構造で共重合されていることが好ましい。グラフト交叉点を有するシリコンポリマーが特定の構造で共重合されていることにより、水性被覆材から形成される塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び耐凍害性をより高くできる。

ここで、特定の構造とは、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする共重合体ブロック(I)と、上記アクリル系単量体及び加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体及び必要に応じてそれら以外の他の単量体を繰り返し単位とする共重合体ブロック(II)と、重合体ブロック(I)及び重合体ブロック(II)に共重合したケイ素含有グラフト交叉単位(III)とで構成されるグラフトブロック共重合体である。

。グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック(I)は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキ

サン、ジメチルサイクリックス（ジメチルシロキサン環状オリゴマー 3～7 量体混合物）等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を重合して合成することができる。得られる樹脂の熱安定性等の性能やコストを考慮すると、重合体ブロック（I）の原料として最も好適なのは、ジメチルシロキサン環状オリゴマーである。

【0013】

グラフトブロック共重合体における重合体ブロック（I）の質量平均分子量は 10,000 以上であることが好ましく、50,000 以上であることがより好ましい。重合体ブロック（I）の質量平均分子量が 10,000 未満では、得られる塗膜の耐久性が低下する傾向にある。

重合体ブロック（II）は、グラフトブロック共重合体 100 質量部中、50～99.7 質量部の範囲内で含有されていることが好ましく、60～99 質量部の範囲内で含有されていることがより好ましい。重合体ブロック（II）の含有量が 50 質量部以上であれば、塗膜の硬度、強度及び耐汚染性がより向上する傾向にある。また、99.7 質量部以下であれば、塗膜の耐候性、耐水性及び耐凍害性の低下をより抑制できる傾向にある。

【0014】

グラフトブロック共重合体を構成するケイ素含有グラフト交叉単位（III）は、水性被覆材から形成される塗膜の透明性を確保するための成分である。このケイ素含有グラフト交叉単位（III）としては、例えば、分子中に 1 個以上の加水分解性シリル基、及び 1 個以上のビニル重合性官能基又はメルカプト基を含有する化合物が挙げられる。加水分解性シリル基としては、重合反応性、取り扱いの容易さ、コスト等を考慮すると、アルコキシシリル基が好ましい。

【0015】

このケイ素含有グラフト交叉単位（III）の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； γ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルシラン類；などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性及び耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類、メルカプトアルキルシラン類が特に好ましい。これらは必要に応じて 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせて使用できる。

【0016】

ケイ素含有グラフト交叉単位（III）の含有量は、グラフトブロック共重合体中のケイ素原子の合計 100 モル%を基準にして、0.5～50 モル%の範囲内であることが好ましい。ケイ素含有グラフト交叉単位の含有量が 0.5 モル%以上であれば、水性被覆材から形成される塗膜の透明性がより向上する傾向にあり、50 モル%以下であれば塗膜性能がより向上する傾向にある。さらに、ケイ素含有グラフト交叉単位（III）の含有量は 1

～15%モル%であることが好ましい。ケイ素含有グラフト交叉単位(III)の含有量が1モル%以上であれば、水性被覆材から形成される塗膜の透明性が極めて良好となり、15モル%以下であれば乳化重合の際のラテックス安定性が良好となる。

【0017】

グラフトブロック共重合体における重合体ブロック(I)及びケイ素含有グラフト交叉単位(III)の合計量は、グラフトブロック共重合体100質量部中、0.3～50質量部の範囲内であることが好ましく、1～40質量部であることがより好ましい。重合体ブロック(I)及びケイ素含有グラフト交叉単位(III)の合計量が0.3質量部以上であることにより、塗膜の耐候性、耐水性及び耐凍害性がより向上する傾向にある。また、50質量部以下であることにより、塗膜の硬度、強度の低下をより抑制できる傾向にある。

【0018】

さらに、アクリル系樹脂においては、下記に示す特定のラジカル重合性単量体を共重合することで、より高性能にできる。

すなわち、アクリル系樹脂においては、水性塗料としての貯蔵安定性、顔料や添加物を加えて塗料化する際の配合安定性の点から、エチレン性不飽和カルボン酸単量体が共重合されていることが好ましい。

エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、ビニル安息香酸、シュウ酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、マレイン酸ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用できる。

【0019】

エチレン性不飽和カルボン酸単量の含有量は、アクリル系樹脂を100質量部とした際に0.1～10質量部の範囲内が好ましく、0.5～8質量部であることがより好ましい。エチレン性不飽和カルボン酸単量の含有量が0.1質量部以上であると水性塗料の貯蔵安定性が向上し、例えば顔料を入れて着色した場合に、凝集物の発生を防止できる。また、エチレン性不飽和カルボン酸単量の含有量が10質量部以下であると、塗膜の耐候性及び耐水性を低下させることなく貯蔵安定性、配合安定性をさらに向上させることができる。

【0020】

また、アクリル系樹脂においては、水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び各種基体に対する密着性の点から、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体及び／またはポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体が共重合されていることが好ましい。

【0021】

ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体及び／またはポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量の含有量は、アクリル系樹脂を100質量部とした際に0.5～20質量部の範囲内が好ましく、1～12質量部であることがより好ましい。

ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体及び／またはポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量の含有量が0.5質量部以上であれば、水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性、耐候性、耐水性及び各種基体に対する密着性がより向上し、20質量部以下であれば、塗膜の耐候性及び耐水性を低下させることなく水性塗料の配合安定性や塗膜の耐汚染性及び各種基体に対する密着性をさらに向上させることができる。

【0022】

ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

また、ポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリエチレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシ（ポリプロピレンオキシド-テトラメチレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等の末端ヒドロキシ型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体や、メトキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ（メタ）アクリレート、オクトキシ（ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド）モノ（メタ）アクリレート等のアルキル基末端型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

【0023】

上述したアクリル系樹脂は、公知のラジカル重合開始剤、乳化剤、連鎖移動剤、電解質、pH調整剤、中和剤等を適宜用いて、公知の方法で重合することができる。重合法としては、乳化重合や溶液重合を適用でき、これら重合の後に水希釈することが好ましい。溶液重合を適用した場合には水希釈した後、脱溶剤する。また、乳化重合により得られた水性エマルションの粒子径は、製造条件により任意に変更できるが、平均粒子径が0.01~1 μ m程度であることが好ましい。

【0024】

[有機溶剤]

有機溶剤は、コロイダルシリカの分散性を向上させる成分であり、オクタノール/水分分配係数が2.1未満、好ましくは1.8未満のものである。オクタノール/水分分配係数が2.1未満であると、水性被覆材から形成される塗膜において表面へのコロイダルシリカの露出量が増加し、成膜時の耐汚染性が向上する。さらに、塗膜中のコロイダルシリカの分散性が高くなり、耐候性や耐凍害性が向上する。

本発明において、有機溶剤のオクタノール/水分分配係数は、日本工業規格Z7260-107(2000)「分配係数(1-オクタノール/水)の測定—フラスコ振とう法」で定められた方法に準じて測定された値である。

【0025】

オクタノール/水分分配係数が2.1未満の有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、2-ブタノール、アリアルコール、2-メチル-2-ブタノール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケ

トン、3-ペンタノン、2,4-ペンタジオン、ε-カプロラクトンなどのケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルセロソルブアセテート、セロソルブアセテート、カルビトールアセテートなどのエステル類、アセトニトリル等が挙げられ、これらを単独で、或いは2種以上を組み合わせ適宜使用できる。また、これら有機溶剤は、その純度に制限は無く、市販品を適用できる。

【0026】

なお、代表的な溶剤のオクタノール/水分配係数は、メタノール:0.25、エタノール:-0.31、イソプロパノール:0.05、1-プロパノール:0.25、メチルセロソルブ:-0.77、エチルセロソルブ:-0.32、ブチルセロソルブ:0.83、カルビトール:-0.54、エチレングリコール:-1.36、アセトン:-0.24、メチルエチルケトン:0.29、アセトニトリル:-0.34である。

【0027】

水性被覆材全体に占める有機溶剤の含有量は、共重合体100質量部に対して0.5~20質量部であり、好ましくは1~18質量部である。有機溶剤の含有量が0.5質量部以上であることにより、成膜時におけるコロイダルシリカの分散性や塗膜表面への露出量が向上し、耐汚染性や制電性、水接触角、濡れ性が高くなる。また、20質量部以下であることにより、貯蔵安定性や成膜性を低下させることなく塗膜表面へのコロイダルシリカの露出量が増加し、成膜時における耐汚染性、制電性、水接触角、濡れ性が高くなる。

【0028】

[コロイダルシリカ]

本発明におけるコロイダルシリカは、水性被覆材から形成される塗膜に耐汚染性や制電性、硬さ、耐候性を付与する成分である。コロイダルシリカとしては市販品を適用でき、水を分散媒にしたものでも有機溶剤を分散媒としたものでも良い。

例えば、酸性を示す水性コロイダルシリカとしては、商品名:スノーテックスOX S (SiO₂ 固形分10%)、スノーテックスOS (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスO (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスO-40 (SiO₂ 固形分40%)、スノーテックスOL (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスOUP (SiO₂ 固形分15%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20Q (旭電化工業(株)製、SiO₂ 固形分20%)、カタロイドSN (触媒化成工業(株)製、SiO₂ 固形分20%)、シリカドール-20A (日本化学工業(株)製、SiO₂ 固形分20%)などが挙げられる。

アルカリ性を示す水性コロイダルシリカとしては、例えば、商品名:スノーテックスXS (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックス20 (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックス30 (SiO₂ 固形分30%)、スノーテックス40 (SiO₂ 固形分40%)、スノーテックス50 (SiO₂ 固形分50%)、スノーテックスC (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスN (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスS (SiO₂ 固形分30%)、スノーテックスCM (SiO₂ 固形分30%)、スノーテックスUP (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックス20L (SiO₂ 固形分20%)、スノーテックスXL (SiO₂ 固形分40%)、MP-2040 (SiO₂ 固形分40%)、MP-4540M (SiO₂ 固形分40%)、スノーテックスPS-S (SiO₂ 固形分19%)、スノーテックスPS-M (SiO₂ 固形分20%) (以上、日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20 (SiO₂ 固形分20%)、アデライトAT-20N (SiO₂ 固形分20%)、アデライトAT-20A (SiO₂ 固形分20%) (以上、旭電化工業(株)製)、カタロイドS-20H (SiO₂ 固形分20%)、カタロイドSI-30 (SiO₂ 固形分30%)、カタロイドSI-80P (SiO₂ 固形分40%)、カタロイドSA (SiO₂ 固形分30%) (以上、触媒化成工業(株)製)、シリカドール-20 (SiO₂ 固形分20%)、シリカドール20B (SiO₂ 固形分20%) (以上、日本化学工業(株)製)などが挙げられる。

カチオン性コロイダルシリカとしては、スノーテックスAK (日産化学工業(株)製、SiO₂ 固形分19%)、アデライトCT-100 (旭電化工業(株)製、SiO₂ 固形分19%)

分20%)、シリカドールー20P(日本化学工業(株)製、SiO₂固形分20%)などが挙げられる。

本発明においては、これらのコロイダルシリカを単独で、或いは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0029】

水性被覆材全体に占めるコロイダルシリカの量は、共重合体100質量部に対して固形分として0.5~20質量部であり、好ましくは1~18質量部である。コロイダルシリカの含有量が0.5質量部以上であることにより塗膜の耐汚染性が向上する。他方、20質量部以下であることにより塗膜の透明性、耐候性、耐水性、及び耐凍害性を低下させることなく塗膜の耐汚染性、制電性、水接触角を高くできる。なお、20質量部を超えると塗膜の白化が生じる。

【0030】

コロイダルシリカの平均粒子径は60nm以下、好ましくは40nm未満である。コロイダルシリカの粒径が60nm以下であることにより、成膜時にコロイダルシリカが塗膜表層に浮上し易くなる。その結果、塗膜表層において、コロイダルシリカが共重合体の粒子間隙、あるいはコロイダルシリカ同士を化学結合又は物理結合により密に埋めるため、耐汚染性が発揮される。これに対し、コロイダルシリカの平均粒子径が60nmより大きいと塗膜表面に当たる光を乱反射するようになり、塗膜が白く見えるなどの問題が生じる。

。

【0031】

水性被覆材には、各種顔料、造膜助剤、粘性制御剤、消泡剤、顔料分散剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、防腐剤、紫外線吸収剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、可塑剤など各種添加剤を含有してもよく、さらに他のエマルション樹脂、水溶性樹脂、粘性制御剤、メラミン類等の硬化剤が混合されていても良い。

造膜助剤としては、通常水性塗料で用いられているものが挙げられ、例えば、炭素数5~10の直鎖状、分岐状又は環状の脂肪族アルコール類、芳香族基を含有するアルコール類；一般式 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_n-\text{R}^1$ (R^1 ：炭素数1~10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数)で示される(ポリ)エチレングリコール又は(ポリ)プロピレングリコール等のモノエーテル類、一般式 $\text{R}^2\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CHXO})_n-\text{R}^3$ (R^2 、 R^3 ：炭素数1~10の直鎖又は分岐状のアルキル基、X：水素又はメチル基、 $n \leq 5$ の整数)で示される(ポリ)エチレングリコールエーテルエステル又は(ポリ)プロピレングリコールエーテルエステル類；トルエン及びキシレン等の芳香族系有機溶剤、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールのモノ又はジイソブチレート、3-メトキシブタノール、3-メトキシブタノールアセテート、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールアセテート等が挙げられる。

【0032】

この水性被覆材は、種々の物品(便宜的に、基体と称する)上に成膜できる。例えば、水性被覆材を基体上に成膜し、基体を表面仕上げ処理して、例えば、建築物、土木構造物等の躯体保護用塗膜を形成できる。

成膜方法としては、例えば、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等の各種塗装法を適宜選択し、常温乾燥、又は40~200℃で加熱乾燥する方法などが挙げられる。また、常温あるいは50℃程度の低温で乾燥した後、共重合体のガラス転移温度以上の温度に加熱して共重合体粒子同士の結着を強固にして、より耐候性の良い塗膜を得ることもできる。加熱時間は、長時間であると塗膜表面に露出するコロイダルシリカの多少の沈みが観測されるため、できるだけ短い方が好ましい。

基体としては、例えば、セメントモルタル、スレート板、石膏ボード、押し出し成形板、発泡性コンクリート、金属、ガラス、磁器タイル、アスファルト、木材、防水ゴム材、プラスチック、珪酸カルシウム基材等が挙げられる。

【0033】

以上説明した水性被覆材は平均粒子径 60 nm 以下のコロイダルシリカを含有し、このコロイダルシリカはオクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤により塗膜化した際の分散性が高められている。よって、塗膜に高い親水性が付与され、雨水による自浄作用を発揮するようになる。さらに、コロイダルシリカ粒子同士が塗膜表面で接触するようになるので、塗膜の制電性が向上し、静電気による汚れの付着を防止できる。これらの結果、耐汚染性に優れる。しかも、コロイダルシリカを高分散にできるため、その添加量を少なくでき、透明性、耐候性、耐凍害性の低下を防止できる。

【0034】

次に、本発明における第 1 の水性被覆材の製造方法について説明する。第 1 の製造方法は、共重合体 100 質量部と、平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカ 0.5～20 質量部（固形分として）とを混合し、これにより得られる混合物に、オクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤 0.5～20 質量部添加する方法である。上記有機溶剤は、共重合体とコロイダルシリカを混合した直後から塗装直前までの間に添加すればよい。より好ましくは、塗装直前に添加すると効果的である。各成分を混ぜ合わす際には、攪拌機付きの容器などを用いればよい。

この製造方法によれば、オクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤を添加することにより、塗膜表面へのコロイダルシリカ露出量がより増加し、更には、塗膜中におけるコロイダルシリカの分散性が向上する。その結果、耐汚染性に極めて優れ、より高い透明性、耐候性、耐凍害性が発現する。

【0035】

本発明における第 2 の水性被覆材の製造方法は、共重合体 100 質量部に、平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカ 0.5～20 質量部（固形分として）とオクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤 0.5～20 質量部とをあらかじめ混合した混合物を添加する方法である。上記混合物は、塗装直前までに添加すればいつでも良い。より好ましくは、塗装直前に添加するとより効果的である。各成分を混ぜ合わす際には、攪拌機付きの容器などを用いればよい。

この製造方法によれば、オクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤と平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカをあらかじめ混合した混合物を共重合体に添加することにより、塗膜表面へのコロイダルシリカ露出量がより増加し、更には、塗膜中におけるコロイダルシリカの分散性が向上する。その結果、耐汚染性に極めて優れ、より高い透明性、耐候性、耐凍害性が発現する。

【0036】

また、水性被覆材は、上記第 1 の製造方法及び第 2 の製造方法以外にも、共重合体 100 質量部と、オクタノール／水分配係数が 2.1 未満の有機溶剤 0.5～20 質量部とを混合し、これにより得られた混合物に平均粒子径が 60 nm 以下のコロイダルシリカ 0.5～20 質量部（固形分として）を添加する方法により製造することもできる。

【実施例】

【0037】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

[ポリオルガノシロキサン共重合体水分散液の調製]

環状ジメチルシロキサンオリゴマー 3～7 量体混合物 95 質量部と、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 質量部、脱イオン水 310 質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 質量部からなる組成物を、ホモキサーで予備混合し、圧力式ホモジナイザーを用いて 2 MPa の圧力で強制乳化して、原料プレエマルションを得た。

次いで、水 90 質量部及びドデシルベンゼンスルホン酸 9 質量部を、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置及び滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、攪拌下に、フラスコの内温を 85℃ に保ちながら、上記原料プレエマルションを 4 時間かけて滴下し、重合した。滴

下終了後、さらに1時間重合を進行させ、冷却して、ドデシルベンゼンスルホン酸と当モル量の水酸化ナトリウムを加えて、ポリオルガノシロキサン共重合体水分散液 (SEm-1) を調製した。その固形分は20%であった。

【0038】

〔有機溶剤のオクタノール／水分配係数の測定〕

有機溶剤のオクタノール／水分配係数は、日本工業規格 Z 7260-107 (2000) 「分配係数 (1-オクタノール／水) の測定—フラスコ振とう法」で定められた方法に準じて測定した。実施例で用いた溶剤のオクタノール／水分配係数は、エタノール：-0.31、イソプロパノール：0.05、エチレングリコール：-1.36であった。

【0039】

〔実施例1〕

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプを備えたフラスコに、脱イオン水を70質量部及びアデカリアソープSR-10 (旭電化工業 (株) 製、反応型アニオン性界面活性剤) を0.5質量部仕込み、フラスコの内温を80℃に昇温した。その後、フラスコ内に、下記表1に示す共重合体の構成成分であるラジカル重合性単量体の混合物 (100質量部) 及び脱イオン水 (40質量部) 及びアデカリアソープSR-10 (2質量部) を予め乳化分散させたプレエマルジョン液と、過硫酸アンモニウム5%水溶液3質量部とを、3時間かけて各々滴下した。この滴下中はフラスコの内温を80℃に保持し、滴下が終了してからさらに80℃で2時間保持した。その後、室温まで冷却し、28%アンモニア水溶液で中和した後、脱イオン水を添加して固形分濃度を45%に調整して、共重合体を含む水性ビニル系樹脂分散液を得た。

次いでこの水性ビニル系樹脂分散液に、スノーテックスO (日産化学工業 (株) 製、コロイダルシリカ水分散液、SiO₂ 固形分；20%) をコロイダルシリカ固形分が10質量部になるように攪拌しながら添加して水性被覆組成物を得た。

その後、前記水性被覆組成物にイソプロパノールを含有量が10質量部になるように攪拌しながら添加した。さらに、造膜助剤としてブチルセロソルブを25質量部添加して水性被覆材を得た (製法A)。

得られた水性被覆材を用いて表1に示す性状の塗膜を成膜し、後述する耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性の物性試験を行った。その結果を下記表1に示す。

【0040】

【表 1】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
水性被覆材の構成成分	共重合体	t-BMA	22	22	22	22	22
		γ-メタクリロイルオキシプロピルメチルメタクリレート	5	5	5	5	5
		SEm-1	5	5	5	5	5
		MAA	2	2	2	2	2
		2-HEMA	4	4	4	4	4
		St	3	3	3	3	3
		MMA					
		n-BMA	46	46	46	46	46
		2-EHA	13	13	13	13	13
		スノ-テックスO(固形分として)	10	5	18	5	5
有機溶剤	コロイダルシカ	スノ-テックス20(固形分として)				5	
		イソプロパノール	10	5	5	5	5
		エタノール				5	
評価結果	耐カーボン汚染性	エチレングリコール	A	A	A	A	B
			◎	◎	◎	◎	◎
	耐屋外曝露汚染性	上部面(∠L)	◎	◎	◎	◎	◎
		垂直面(雨筋汚れ)	◎	◎	◎	◎	◎
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎
			○	◎	◎	◎	◎
	耐凍害性		◎	◎	◎	◎	◎
			◎	◎	◎	◎	◎
	透明性		◎	◎	◎	◎	◎
			◎	◎	◎	◎	◎
水接触角 [°]	制電性 [秒]		透明	透明	透明	透明	透明
			14	28	13	30	25
			15	21	14	21	19

【0041】

なお、表中の略号は、以下の化合物を示す。

- ・「t-BMA」：ターシャリーブチルメタクリレート
- ・「MAA」：メタクリル酸
- ・「2-HEMA」：2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- ・「St」：スチレン
- ・「MMA」：メチルメタクリレート
- ・「n-BMA」：ノルマルブチルメタクリレート

- ・「2-EHA」: 2-エチルヘキシルアクリレート
- ・「n-BA」: ノルマルブチルアクリレート
- ・スノーテックスO: (商品名、日産化学工業(株)製、平均粒子径; 10~20nm)
- ・スノーテックス20: (商品名、日産化学工業(株)製、平均粒子径; 10~20nm)
- ・スノーテックスZL: (商品名、日産化学工業(株)製、SiO₂含有量40~41質量%、平均粒子径; 70~100nm)

【0042】

<試験方法>

(1) 耐カーボン汚染性

リン酸亜鉛処理鋼板(ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm)に、水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

その評価用塗板の表面にカーボンMA100(三菱化学(株)製)の10%水溶液を塗布し(カーボン汚染)、50℃で2時間乾燥させた後、塗膜表面を水で洗浄し、乾いた布で塗膜表面を拭き取った。

このようにしてカーボン汚染処理を行い、カーボン汚染を行う前と、カーボン汚染を行って洗浄した後との明度差ΔLを色差計で測定し、以下の基準で判定した。

「◎」: 1.0未満

「○」: 1.0以上、2.0未満

「×」: 2.0以上

【0043】

(2) 耐屋外曝露汚染性

リン酸亜鉛処理鋼板(ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦300mm×横100mm)上に、中塗りとしてダイヤナールLX-2011(三菱レイヨン(株)商品名)を使用した白エナメル塗料(PVC; 40%)を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。その上に、水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

縦300mm×横100mmの評価用塗板を上方から3分の1の長さのところで、内角が135度になるように折り曲げた。そして、その折り曲げた評価用塗板を、名古屋市東区にて、南面に向かせつつ、面積の狭い面(上部面)が上部になるように、面積が広い面(垂直面)を垂直に立てて設置し、2003年4月~9月の6ヶ月間屋外に暴露した。曝露後、上部面において塗膜の暴露前後における明度差ΔLを色差計により測定し、垂直面においては雨筋汚れの有無を目視にて評価した。判定基準を以下に示す。

(上部面における塗膜の暴露前後の明度差ΔL)

「◎」: 2.5未満

「○」: 2.5以上、5.0未満

「○△」: 5.0以上、7.5未満

「△」: 7.5以上、10.0未満

「×」: 10.0以上

(垂直面の雨筋汚れの有無)

「◎」: 雨筋汚染なし

「○」: わずかに雨筋汚染が見られる

「×」: 明らかに雨筋汚染が見られる

【0044】

(3) 耐候性

リン酸亜鉛処理鋼板(ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm)に、水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

この評価用塗板を70mm×50mmの大きさに切り取り、ダイプラ・メタルウエザー KU-R4-W型（ダイプラ・ウィンテス（株）製）内に、この評価用塗板を設置して、試験サイクル：照射6時間／結露2時間、UV強度：65mW/cm²、ブラックパネル温度：照射時63℃／結露時30℃、湿度：照射時50%RH／結露時96%RHの条件で、800時間放置した。そして、800時間経過後の60°グロスの保持率を求め、耐候性の指標とした。判定基準を以下に示す。

「◎」：90%以上

「○」：80%以上、90%未満

「○△」：70%以上、80%未満

「△」：60%以上、70%未満

「×」：60%未満

ただし、本実施例では「○△」のものはなかった。

【0045】

(4) 耐凍害性

石膏スラグパーライト板（厚さ12mm）にシーラーとしてダイアナールLX-1010（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PWC；40%）を塗着量が90～100g/m²（wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、中塗りとしてダイアナールLX-2011（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PWC；40%）を塗着量が90～100g/m²（wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、水性被覆材を塗着量が90～100g/m²（wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

この評価用塗板を用い、ASTM-C666A法によって測定（200サイクル）し、以下の基準で判定した。

「◎」：クラック、光沢変化なし

「○」：クラックないが、光沢やや低下

「△」：軽微なクラック発生

「×」：著しいクラック発生

【0046】

(5) 透明性

水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにガラス板上にスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

その透明性を目視評価した。なお、塗膜が白化した場合には不透明であった。

【0047】

(6) 水接触角

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

協和界面科学（株）製CA-X150型FACE接触角計を用い、評価用塗板に0.4μL（画面上目盛り；3目盛り）の水滴を滴下し、30秒経過後の水接触角を測定した。

【0048】

(7) 制電性

水性被覆材を乾燥膜厚が50μmになるようにPETフィルム上にスプレー塗装し、110℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥して評価用塗板を得た。

これを約4cm角に切り出して、シシド静電気株式会社製STATIC HONES TMETER S-5109に取り付け、JIS L 1094に示される半減期測定を行った。この際、プラス10kVの印加を30秒行った後、印加を止め、ターンテーブルを回転させたまま印加開始より180秒間測定した。

【0049】

[実施例2～5]

コロイダルシリカ水分散液と有機溶剤の添加量及び種類を表 1 に示すように変更した以外は、実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 1 に示す。

〔実施例 6 ～ 8〕

コロイダルシリカ水分散液と有機溶剤とを同じ割合（表 1，2 参照、コロイダルシリカ水分散液は固形分換算）であらかじめ混合し、これにより得られた混合物を共重合体に添加した以外は、実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し（製法 B）、評価した。結果を表 1，2 に示す。

〔実施例 9〕

水性ビニル系樹脂分散液に有機溶剤を添加した後、これに、速やかにコロイダルシリカ水分散液を添加する（製法 C）と共に、有機溶剤とコロイダルシリカ水分散液の添加量を表 2 に示すように変更した以外は実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

〔実施例 10〕

実施例 1 におけるプレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物を表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

〔実施例 11，12〕

ラジカル重合性単量体の組成と、コロイダルシリカ水分散液の添加量と、有機溶剤の種類及び添加量とを表 2 に示すように変更した以外は、実施例 9 と同様にした。

〔実施例 13，14〕

実施例 1 におけるプレエマルション液のラジカル重合性単量体混合物を表 2 に記載の通り変更した以外は実施例 6 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 2 に示す。

【0050】

【表 2】

		実施例													
		7	8	9	10	11	12	13	14						
水性被覆材の構成成分	共重合体	t-BMA	22	22	22	20	20	25	25						
		γ-メタクリロイルオキシ プロピルメチルキジラン	5	5	5	5	5	10	5						
		SEm-1	5	5	5	5	5	10	5						
		MAA	2	2	2	2	2	2	2						
		2-HEMA	4	4	4	4	4	4	4						
		St	3	3	3				3						
		MMA				28	28	28	30						
		n-BMA	46	46	46	21	21	19	48						
		2-EHA	13	13	13	15	15	15	13						
		n-BA						10							
	コロイダルシリカ	スノ-テックスO(固形分として)	2.5	5	5	10	18	5	5	5					
		スノ-テックス20(固形分として)			5	10	5		5	5					
	有機溶剤	イソプロパノール													
		エタノール	2.5												
	製法	エチレングリコール	B	B	C	A	C	C	B	B					
評価結果	耐カーボン汚染性	上部面(△)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
		垂直面(雨筋汚れ)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
	耐候性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
		耐凍害性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎					
	透明性	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明	透明						
	水接触角 [°]	30	23	30	14	13	17	58	54						
	制電性[秒]	25	18	22	15	14	15	55	50						

【0051】

【比較例 1, 2】

実施例 1 における有機溶剤の量及び種類を表 3 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【比較例 3】

コロイダルシリカ水分分散液の種類を変更した以外は実施例 1 と同様にして水性被覆材を製造し、評価した。結果を表 3 に示す。

【比較例 4】

コロイダルシリカ水分散液の添加量を変更し、コロイダルシリカ水分散液とイソプロパノールをあらかじめ混合し、これを共重合体に添加した以外は実施例 1 と同様にした。

【0052】

【表3】

		比較例					
		1	2	3	4		
水性被覆材の構成成分	共重合体	t-BMA	22	20	22	20	
		γ-タクリロイルオキシプロピルトリメチルシリラン	5	5	5	5	
		SEm-1	5	5	5	5	
		MAA	2	2	2	2	
		2-HEMA	4	4	4	4	
		St	3		3		
		MMA		28		28	
		n-BMA	46	21	46	21	
		2-EHA	13	15	13	15	
		n-BA					
	コロイダルシリカ	スノ-テックスO(固形分として)	5	5		30	
		スノ-テックスZL(固形分として)			5		
	有機溶剤	イソプロパノール		30	5	5	
		エタノール					
		2-ヘプタノール	0.3				
		製法	A	A	A	B	
	評価結果		耐カーボン汚染性	×	◎	×	×
耐屋外曝露汚染性			上部面(∠L)	△	◎	△	×
			垂直面(雨筋汚れ)	×	◎	△	×
耐候性			○	△	△	○	
耐凍害性			×	×	△	△	
透明性			白化	白化	白化	透明	
水接触角 [°]			70	12	53	83	
			65	15	60	※1	
		制電性[秒]					

制電性[秒]

※1 180秒間では半減せず

【0053】

表1～3から明らかなように、共重合体と特定のコロイダルシリカと特定の有機溶剤とを特定量含む実施例1～12の水性被覆材から形成された塗膜は、耐汚染性(耐カーボン汚染性及び耐屋外曝露汚染性)に優れ、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性を兼ね備えていた。

これに対して、比較例の水性被覆材から形成された塗膜は、耐汚染性、耐候性、耐凍害性、透明性、水接触角及び制電性のバランスが悪かった。具体的には、有機溶剤のオクタノール/水分係数が2.1以上である上に、その有機溶剤量が0.5質量部未満であった比較例1では、コロイダルシリカが露出、分散せず、耐汚染性が低位であった。

有機溶剂量が 2 0 質量部を超える比較例 2 では、透明性が低かった。
コロイダルシリカの平均粒子径が 6 0 n m をを超える比較例 3 では、耐カーボン汚染性が低かった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層構成にせずとも、優れた耐汚染性を発現し、しかも透明性、耐候性、耐凍害性に優れた水性被覆材を提供する。

【解決手段】 本発明の水性被覆材は、共重合体 1 0 0 質量部と、平均粒子径が 6 0 n m 以下のコロイダルシリカ 0 . 5 ~ 2 0 質量部（固形分として）と、オクタノール／水分配係数が 2 . 1 未満の有機溶剤 0 . 5 ~ 2 0 質量部とを含有する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-262361
受付番号	50401531020
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 9月10日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000006035
【住所又は居所】	東京都港区港南一丁目6番41号
【氏名又は名称】	三菱レイヨン株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100064908
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】	100094400
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】	100107836
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】	100108453
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	村山 靖彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100108578
【住所又は居所】	東京都中央区八重洲2丁目3番1号 志賀国際特許事務所
【氏名又は名称】	高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 志賀国際特
許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

特願 2 0 0 4 - 2 6 2 3 6 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社